

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 01 June 2001 (01.06.01)	
International application No. PCT/EP00/09625	Applicant's or agent's file reference 0050/050762 BASF/NAE
International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	Priority date (day/month/year) 02 October 1999 (02.10.99)
Applicant BLUM, Rainer et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

26 April 2001 (26.04.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:
2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Leitao Telephone No.: (41-22) 338.83.38
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050762 BASF/NAE	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09625	International filing date (<i>day/month/year</i>) 02 October 2000 (02.10.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 02 October 1999 (02.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C09D 175/16		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 26 April 2001 (26.04.01)	Date of completion of this report 21 January 2002 (21.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09625

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description. pages 1-52, as originally filed.
 pages _____, filed with the demand.
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-28, as originally filed.
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	2, 7-28	YES
	Claims	1, 3-6	NO
Inventive step (IS)	Claims	2, 7-28	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-28	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Novelty: US-A-4 017 371 (D1) describes solid, radiation-curable polyenes based on a styrene allyl alcohol copolymer whose lateral OH groups were reacted with an unsaturated isocyanate (see formula diagram in D1, bottom of column 2). In the polyene formed in this manner, the unsaturated double bonds are therefore bound to the polymer backbone by urethane groups. Mixtures of structurally different unsaturated isocyanates can also be used. It is evident therefrom that D1 contains the possibility that reactive groups can have different structures per average molecule (see D1, column 3, line 64 to column 4, line 63; also column 7, lines 16 and 17). In the presence of polythiols, such polyenes are cross-linked in a solid state to form various types of coatings. It follows therefrom that D1 is prejudicial to the novelty of Claims 1 and 3-6 (PCT Article 33(2)).

Inventive step: Binding agents for radiation-curable coating powders based on urethane (meth)acrylates that are solid at room temperature are known from WO-A-95/35332 (D2), EP-A-0 702 067 (D3), or even EP-A-0 410 242 (D4), which was cited in the application. However, these documents make explicit reference neither to the presence of structurally different reactive groups (according to

Claim 1 of the present application) nor to the integration of stabilizers into the polymer backbone (according to Claim 2 of the application) of the binding agents.

The problem to be solved by the present application is that of providing solids for coating powders which in melting do not, in contrast to the prior art, tend towards premature thermal cross-linking when the reactivity during radiation is constant. The solution to this problem is shown in the examples by demonstrating that integrated hindered-amine stabilizers lead to greater melt stability. The integration of stabilizers into liquid urethane (meth)acrylates for radiation curing is known from WO-A-92/08747 (D5). D5 teaches that bound antioxidant agents (stabilizers) in the cross-linked coating lead to improved stability with respect to weathering and light fastness (D5, page 4, lines 10-20). However, no references to improved stability in the melt (and therefore prior to the radiation cross-linking!) can be found in D5. Consequently, the solution found for a main claim based on current Claim 2 is not regarded as obvious, and is therefore inventive (PCT Article 33(3)).

Industrial applicability: No objections.

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

In Claim 2, component (b), the quantity indication refers to double bonds. However, component (a) indicates only "bonds that can be activated by means of actinic radiation", which constitutes a much broader definition. This results in a lack of clarity that must be redressed. It emerges from the text as a whole that the most preferable reactive group, by far, is C=C double bonds. Therefore it would seem to be in the interest of clarity to restrict the "activatable groups" to C=C. Strictly speaking, any chemical bond can be activated by means of actinic radiation (see Claim 3); it is only a matter of the wavelength and thus the radiated energy. Owing to these circumstances, present Claims 1 and 2 lack clarity (PCT Article 6).

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

/EP 00/09625

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4017371	A	12-04-1977	US	3925320 A	09-12-1975
			DE	2322051 A	22-11-1973
			FR	2234322 A	17-01-1975
			GB	1432201 A	14-04-1976
			GB	1432202 A	14-04-1976
			JP	49054491 A	27-05-1974
			US	4006270 A	01-02-1977
			US	4018940 A	19-04-1977
			US	4045516 A	30-08-1977
WO 9535332	A	28-12-1995	GB	2290793 A	10-01-1996
			AT	170882 T	15-09-1998
			DE	69504696 D	15-10-1998
			DE	69504696 T	29-04-1999
			DK	783534 T	07-06-1999
			EP	0783534 A	16-07-1997
			ES	2122644 T	16-12-1998
			JP	10501837 T	17-02-1998
EP 0702067	A	20-03-1996	DE	4432645 A	21-03-1996
			AT	191231 T	15-04-2000
			BR	9504010 A	24-09-1996
			CA	2157658 A	15-03-1996
			DE	59508085 D	04-05-2000
			DK	702067 T	10-07-2000
			ES	2144078 T	01-06-2000
			JP	8176472 A	09-07-1996
			NZ	272989 A	28-05-1996
			PT	702067 T	31-07-2000
WO 9208747	A	29-05-1992	AU	8925591 A	11-06-1992
EP 0410242	A	30-01-1991	DE	3924679 A	31-01-1991
			CA	2020693 A	27-01-1991
			DE	59002375 D	23-09-1993
			ES	2058696 T	01-11-1994
			JP	2888942 B	10-05-1999
			JP	3059019 A	14-03-1991
			US	5068305 A	26-11-1991
EP 0839845	A	06-05-1998	DE	19645166 A	07-05-1998
			AT	192763 T	15-05-2000
			CA	2219865 A	02-05-1998
			DE	59701637 D	15-06-2000
			ES	2147659 T	16-09-2000
			JP	10139851 A	26-05-1998
			US	5955558 A	21-09-1999

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 08747 A (DSM NV) 29. Mai 1992 (1992-05-29) Seite 10, Zeile 3 -Seite 10, Zeile 29 Beispiel 1 Ansprüche 2,3 ---	1-27
A	EP 0 410 242 A (BAYER AG) <i>SdT</i> 30. Januar 1991 (1991-01-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 30 -Seite 2, Zeile 33 Anspruch 1 ---	1-27
A	EP 0 839 845 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 6. Mai 1998 (1998-05-06) Anspruch 1 -----	1-27

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D175/16 C08G18/67 C08F299/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 017 371 A (MORGAN CHARLES R) 12. April 1977 (1977-04-12) Spalte 3, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 63 Spalte 7, Zeile 16,17 Spalte 11, Zeile 40 -Spalte 11, Zeile 60 Anspruch 3 ---	1, 3-6
A	WO 95 35332 A (CRAY VALLEY LTD ;HALL STEPHEN ANTHONY (GB)) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) Seite 6, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 25 Ansprüche 1,6,10 ---	1-27
A	EP 0 702 067 A (HOECHST AG) 20. März 1996 (1996-03-20) Spalte 4, Zeile 5 -Spalte 5, Zeile 44 Ansprüche 1,3,6 ---	1-27

	---/---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT FÜR DAS GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050762 BASF/NAE	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09625	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☒ keine der Abb.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

Absender: MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN
PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

An:

Dr. Uwe Fitzner
FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT
Linterfer Str. 10
40878 Ratingen
ALLEMAGNE

B'arb.: FI

03. Juli 2001

VFrist 02.07.01 Frist 02.10.01
/fg: 2.08.01 Stell.

PCT

SCHRIFTLICHER BESCHIED (Regel 66 PCT)

Absendedatum (Tag/Monat/Jahr)		02.07.2001
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BASF/NAE1031/99PCT		ANTWORT FÄLLIG innerhalb von 3 Monat(en) ab obigem Absendedatum
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09625	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D175/16		
Anmelder BASF AKTIENGESSELLSCHAFT et al.		

1. Dieser Bescheid ist der **erste** schriftliche Bescheid der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde

2. Dieser Bescheid enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheides
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

3. Der Anmelder wird **aufgefordert**, zu diesem Bescheid **Stellung zu nehmen**


Wann? Siehe oben genannte Frist. Der Anmelder kann vor Ablauf dieser Frist bei der Behörde eine Verlängerung beantragen, siehe Regel 66.2 d).

Wie? Durch Einreichung einer schriftlichen Stellungnahme und gegebenenfalls von Änderungen nach Regel 66.3. Zu Form und Sprache der Änderungen, siehe Regeln 66.8 und 66.9.

Dazu: Hinsichtlich einer zusätzlichen Möglichkeit zur Einreichung von Änderungen, siehe Regel 66.4. Hinsichtlich der Verpflichtung des Prüfers, Änderungen und/oder Gegenvorstellungen zu berücksichtigen, siehe Regel 66.4 bis. Hinsichtlich einer formlosen Erörterung mit dem Prüfer, siehe Regel 66.6.

Wird keine Stellungnahme eingereicht, so wird der internationale vorläufige Prüfungsbericht auf der Grundlage dieses Bescheides erstellt.

4. Der Tag, an dem der internationale vorläufige Prüfungsbericht gemäß Regel 69.2 spätestens erstellt sein muß, ist der: 02/02/2002.

Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragte Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter / Prüfer Heidenhain, R Formalsachbearbeiter (einschl. Fristverlängerung) Aperribay, I Tel. +49 89 2399 8154
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------



I. Grundlage des Bescheids

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Bescheids als "ursprünglich eingereicht"*):

Beschreibung, Seiten:

1-52 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-28 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:

☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ansprüche	1, 3-6 (nein)
Erfinderische Tätigkeit (IS)	Ansprüche	2, 7-28 (ja)
Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)	Ansprüche	1-28 (ja)

2. Unterlagen und Erklärungen:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründet Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Neuheit: US-4017371 (D1) beschreibt feste, strahlenhärtbare Polyene auf Basis eines Styrol-Allylalkohol Copolymers dessen seitenständige OH-Gruppen mit einem ungesättigtem Isocyanat umgesetzt wurden (siehe Formelschema in D1, Spalte 2, unten). In so gebildeten Polyen sind die ungesättigten Doppelbindungen somit über Urethangruppen an das Polymergerüst gebunden. Es können auch Mischungen strukturell unterschiedlicher ungesättigter Isocyanate eingesetzt werden. Daraus ergibt sich, dass die Möglichkeit reaktiver Gruppen unterschiedlicher Struktur pro Durchschnittsmolekül in D1 gegeben ist (siehe D1 Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 4, Zeile 63; auch Spalte 7, Zeilen 16 und 17). In Anwesenheit von Polythiolen werden derartige Polyene im festen Zustand zu verschiedenartigen Beschichtungen vernetzt. Daraus folgt, dass D1 für den Gegenstand der Ansprüche 1 und 3-6 neuheitsschädlich ist (Artikel 33(2) PCT).

Erfinderische Tätigkeit: Bindemittel für strahlenhärtbare Pulverlack-beschichtungen auf Basis von bei Raumtemperatur festen Urethan (Meth)acrylaten sind aus der W095/35332 (D2), EP-A-702 067 (D3) oder selbst der in der Anmeldung zitierten EP-A-410 242 (D4) bekannt. In keiner dieser Druckschriften wird jedoch explizit auf das Vorhandensein strukturell unterschiedlicher reaktiver Gruppen (gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung), noch auf den Einbau von Stabilisatoren in das Polymergerüst (gemäß Anspruch 2 der Anmeldung) der Bindemittel hingewiesen.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, Feststoffe für Pulverlack-Beschichtungen bereitzustellen, die beim Aufschmelzen im Vergleich zum Stand der Technik, nicht zu einer vorzeitigen thermischen Vernetzung neigen bei gleichbleibender Reaktivität bei Bestrahlung. Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die Beispiele belegt indem gezeigt wird, dass eingebaute Stabilisatoren vom gehinderten Amintyp eine höhere Schmelzestabilität bewirken. Der Einbau von Stabilisatoren in flüssigen Urethan (Meth)acrylaten für die Strahlenhärtung ist aus der WO92/08747 (D5) bekannt. D5 lehrt, dass gebundene Antioxidantien (Stabilisatoren) in der vernetzten Beschichtung eine verbesserte Stabilität hinsichtlich Wetter- und Lichtbeständigkeit bewirken (D5,

Seite 4, Zeilen 10-20). Es sind jedoch keine Hinweise einer verbesserten Stabilität in der Schmelze (also vor der Strahlenvernetzung!) aus D5 zu entnehmen. Folglich ist die gefundene Lösung für einen Hauptanspruch auf der Grundlage des geltenden Anspruchs 2 als nicht naheliegend und damit als erfinderisch zu werten (Artikel 33,3 PCT).

Gewerbliche Anwendbarkeit: keine Beanstandung.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung



Anspruch 2 Komponente (b) bezieht die Mengenangabe auf Doppelbindungen. In der Komponente (a) sind jedoch lediglich "mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen" angegeben, also eine wesentlich breitere Definition. Daraus resultiert eine Unklarheit die es zu beheben gilt. Aus dem Gesamtkontext ist zu entnehmen, daß C=C-Doppelbindungen die bei weitem bevorzugte reaktive Gruppe ist. Es erscheint somit der Klarheit dienlich, die "aktivierbaren Gruppen" auf C=C zu beschränken. Streng genommen ist jede beliebige chemische Bindung aktivierbar mittels aktinischer Strahlung (siehe Anspruch 3!), es ist nur eine Frage der Wellenlänge und damit der eingestrahlten Energie. Aus dieser Sachlage resultiert, daß die geltenden Ansprüche 1 und 2 unklar sind (Artikel 6 PCT).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BASF/NAE1031/99PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09625	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D175/16		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des BerichtsII <input type="checkbox"/> PrioritätIII <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche AnwendbarkeitIV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der ErfindungV <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser FeststellungVI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte UnterlagenVII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen AnmeldungVIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung		
Datum der Einreichung des Antrags 26/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.01.2002	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Heidenhain, R Tel. Nr. +49 89 2399 8673 	

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteil** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-52 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-28 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2, 7-28
	Nein: Ansprüche	1, 3-6
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	2, 7-28
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-28
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Neuheit: US-4017371 (D1) beschreibt feste, strahlenhärtbare Polyene auf Basis eines Styrol-Allylalkohol Copolymers dessen seitenständige OH-Gruppen mit einem ungesättigtem Isocyanat umgesetzt wurden (siehe Formelschema in D1, Spalte 2, unten). In so gebildeten Polyenen sind die ungesättigten Doppelbindungen somit über Urethangruppen an das Polymergerüst gebunden. Es können auch Mischungen strukturell unterschiedlicher ungesättigter Isocyanate eingesetzt werden. Daraus ergibt sich, dass die Möglichkeit reaktiver Gruppen unterschiedlicher Struktur pro Durchschnittsmolekül in D1 gegeben ist (siehe D1 Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 4, Zeile 63; auch Spalte 7, Zeilen 16 und 17). In Anwesenheit von Polythiolen werden derartige Polyene im festen Zustand zu verschiedenartigen Beschichtungen vernetzt. Daraus folgt, dass D1 für den Gegenstand der Ansprüche 1 und 3-6 neuheitsschädlich ist (Artikel 33(2) PCT).

Erfinderische Tätigkeit: Bindemittel für strahlenhärtbare Pulverlack-beschichtungen auf Basis von bei Raumtemperatur festen Urethan (Meth)acrylaten sind aus der W095/35332 (D2), EP-A-702 067 (D3) oder selbst der in der Anmeldung zitierten EP-A-410 242 (D4) bekannt. In keiner dieser Druckschriften wird jedoch explizit auf das Vorhandensein strukturell unterschiedlicher reaktiver Gruppen (gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung), noch auf den Einbau von Stabilisatoren in das Polymergerüst (gemäß Anspruch 2 der Anmeldung) der Bindemittel hingewiesen.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, Feststoffe für Pulverlack-Beschichtungen bereitzustellen, die beim Aufschmelzen im Vergleich zum Stand der Technik, nicht zu einer vorzeitigen thermischen Vernetzung neigen bei gleichbleibender Reaktivität bei Bestrahlung. Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die Beispiele belegt indem gezeigt wird, dass eingebaute Stabilisatoren vom gehinderten Amintyp eine höhere Schmelzestabilität bewirken. Der Einbau von Stabilisatoren in flüssigen Urethan (Meth)acrylaten für die Strahlenhärtung ist aus der W092/08747 (D5) bekannt. D5 lehrt, dass gebundene Antioxidantien (Stabilisatoren) in der vernetzten Beschichtung eine verbesserte Stabilität hinsichtlich Wetter- und Lichtbeständigkeit bewirken (D5,

Seite 4, Zeilen 10-20). Es sind jedoch keine Hinweise einer verbesserten Stabilität in der Schmelze (also vor der Strahlenvernetzung!) aus D5 zu entnehmen. Folglich ist die gefundene Lösung für einen Hauptanspruch auf der Grundlage des geltenden Anspruchs 2 als nicht naheliegend und damit als erfinderisch zu werten (Artikel 33,3 PCT).

Gewerbliche Anwendbarkeit: keine Beanstandung.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Anspruch 2 Komponente (b) bezieht die Mengenangabe auf Doppelbindungen. In der Komponente (a) sind jedoch lediglich "mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen" angegeben, also eine wesentlich breitere Definition. Daraus resultiert eine Unklarheit die es zu beheben gilt. Aus dem Gesamtkontext ist zu entnehmen, daß C=C-Doppelbindungen die bei weitem bevorzugte reaktive Gruppe ist. Es erscheint somit der Klarheit dienlich, die "aktivierbaren Gruppen" auf C=C zu beschränken. Streng genommen ist jede beliebige chemische Bindung aktivierbar mittels aktinischer Strahlung (siehe Anspruch 3!), es ist nur eine Frage der Wellenlänge und damit der eingestrahlten Energie. Aus dieser Sachlage resultiert, daß die geltenden Ansprüche 1 und 2 unklar sind (Artikel 6 PCT).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/25359 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 175/16,
C08G 18/67, C08F 299/06

[DE/DE]; Rüdigerstr. 64, 67069 Ludwigshafen (DE).
SCHWALM, Reinhold [DE/DE]; Am Hüttenwingert 6,
67157 Wachenheim (DE). KÖNIGER, Rainer [DE/DE];
Talweide 12, 67251 Freinsheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09625

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2000 (02.10.2000)

(74) Anwalt: FITZNER, MÜNCH & JUNGBLUT; Lintorfer
Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, KR, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

(30) Angaben zur Priorität:
199 47 523.7 2. Oktober 1999 (02.10.1999) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE). BASF COATINGS AG
[DE/DE]; 48165 Münster (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BLUM, Rainer

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: SOLID CONTAINING GROUPS, WHICH ARE BOUND TO THE BASE STRUCTURE VIA URETHANE GROUPS
AND WHICH CONTAIN BONDS THAT CAN BE ACTIVATED BY ACTINIC RADIATION, AND THE USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FESTSTOFF, ENTHALTEND ÜBER URETHANGRUPPEN AN DIE GRUNDSTRUKTUR GEBUNDENE
GRUPPEN, DIE MIT AKTINISCHER STRAHLUNG AKTIVIERBARE BINDUNGEN ENTHALTEN, UND IHRE VERWEN-
DUNG

(57) Abstract: The invention relates to solids which contain; (i) on average, at least two groups (a) having at least one bond per
molecule that can be activated by actinic radiation, whereby the groups (a) are structurally different from one another and are bound
to the base structure of the solid via urethane groups or contain; (ii) on average, more than one group (a) with at least one bond per
molecule that can be activated by actinic radiation, whereby the groups are structurally different from one another or identical, and
they can be bound to the base structure of the solid via urethane groups, and contain; 0.01 to 1 mol %, with regard to the existing
bonds that can be activated by actinic radiation, of at least one chemically bound polymerization inhibitor (b). The inventive solids
can be produced by reacting the starting products in the molten mass. The invention also relates to the use of the solids as coating
substances, adhesives or as sealing compounds or for producing the same, to coating substances, adhesives or sealing compounds
that can be produced by using the solids, and to coatings, adhesive layers or seals that can be produced from the coating substances,
adhesives or as sealing compounds.

(57) Zusammenfassung: Feststoffe, enthaltend (i) im statistischen Mittel mindestens zwei Gruppen (a) mit mindestens einer mit
aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, wobei die Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden und über Ure-
thangruppen an die Grundstruktur des Feststoffs gebunden sind, oder enthaltend (ii) im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe
(a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, wobei die Gruppen strukturell voneinander
verschieden oder gleich und über Urethangruppen an die Grundstruktur des Feststoffs gebunden sind, und 0,01 bis 1 Mol-%, bezogen
auf die vorhandenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen, mindestens eines chemisch gebundenen Polymerisations-
inhibitors (b), herstellbar durch Umsetzung der Ausgangsprodukte in der Schmelze; Verwendung der Feststoffe als Beschichtungs-
stoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen oder zur Herstellung derselben; Beschichtungsmasse, Klebstoffe oder Dichtungsmassen,
herstellbar unter Verwendung der Feststoffe; sowie Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen, herstellbar aus den Beschich-
tungsmassen, Klebstoffen oder Dichtungsmassen.

WO 01/25359 A1

Feststoff, nhaltend über Urethangruppen an die Grundstruktur gebundene Gruppen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, und ihre Verwendung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Feststoffe, enthaltend über Urethangruppen an die Grundstruktur gebundene Gruppen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung der neuen Feststoffe. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung neue Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder
- 10 Dichtungsmassen, die unter Verwendung der neuen Feststoffe herstellbar sind. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, bei dem die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen angewandt werden. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende
- 15 Erfindung neue grundierte oder ungrundierte Substrate, die neue Beschichtungen, Klebstoffe und/oder Dichtungen enthalten.

- Die Beschichtung oder die Lackierung von grundierten oder ungrundierten Substraten mit festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder
- 20 Dichtungsmassen, die mit aktinischer Strahlung gehärtet werden können, gewinnt zunehmend an Interesse. Grund hierfür sind zu erwartende Vorteile bei der Oberflächenglätte und der geringeren thermischen Belastung der Substrate, die sich gegenüber rein thermisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen aus der Trennung von Aufschmelzprozess und
- 25 Härtingsreaktion ergeben.

Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahes IR-Licht (NIR) oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen zu verstehen.

Bei der praktischen Entwicklung von mit aktinischer Strahlung härtbaren festen pulverförmigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen, insbesondere von Pulverlacken, traten indes eine Reihe von Problemen zutage.

- 5 Hauptproblem, insbesondere bei radikalisch härtbaren Systemen auf der Basis der anwendungstechnisch besonders attraktiven (meth)acrylatfunktionalisierter Polyurethane, ist die vorzeitige thermisch initiierte Polymerisation. Diese thermische Polymerisation führt zu Problemen bei der Aufarbeitung der Feststoffe zu Pulverlacken, zu der meist mehrfache Aufschmelzprozesse notwendig sind.
- 10 Noch unangenehmer ist die vorzeitige thermische Polymerisation beim Aufschmelzen der Pulverlacke auf den Substraten vor der Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Der prinzipielle Vorteil von strahlenhärtbaren Pulverlacken gegenüber thermisch härtbaren Pulverlacken, insbesondere bezüglich der Oberflächenglätte, der wegen der Trennung von Aufschmelzprozess
- 15 und Härungsreaktion resultiert, kann dann nicht realisiert werden.

Durch die Zugabe ausreichender Mengen an Polymerisationsinhibitoren wie Phenothiazin oder Hydrochinon kann die unerwünschte vorzeitige thermische Polymerisation verhindert werden, gleichzeitig wird aber auch die Reaktivität bei

20 der Belichtung mit aktinischer Strahlung soweit vermindert, daß technisch uninteressante lange Belichtungszeiten resultierten.

Weitere Probleme ergeben sich aus der Forderung nach Blockfestigkeit und niedriger Schmelztemperatur der festen strahlenhärtbaren Pulverlacke, niedriger

25 Viskosität der Schmelzen und guter Elastizität der Beschichtungen. Bei diesen Problemen bestehen mehrfache Scherenfunktionen: (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane mit niedriger Schmelztemperatur und niedriger Schmelzeviskosität sind meist kristalline monomere Verbindungen oder sehr niedermolekulare oligomere Feststoffe, die nach der Vernetzung spröde Filme bzw.

30 Beschichtungen ergeben. Höhermolekulare (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethane ergeben meist elastischere Filme, haben aber hohe

Aufschmelztemperaturen und bilden hochviskose Schmelzen, was die Oberflächenglätte vermindert.

Des weiteren ist die Herstellung der (meth)acrylatfunktionalisierten Polyurethane vergleichsweise aufwendig und daher teuer. Außerdem lassen die bisher bekannten strahlenhärtbaren Pulverlacke hinsichtlich der Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und Witterungsbeständigkeit der hieraus hergestellten Beschichtungen zu wünschen übrig.

10 Dies gilt mutatis mutandis auch für die Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Wegen ihrer wirtschaftlichen und technologischen Attraktivität hat es nicht an Versuchen gefehlt, die strahlenhärtbaren Pulverlacke weiterzuentwickeln.

15 So beschreiben die deutsche Patentanmeldung DE-A-24 36 186 oder das US-Patent 3,974,303 pulverförmige und thermoplastische Polymere, die 0,5 bis 3,5 polymerisierbare ungesättigte Doppelbindungen pro 1000 Molgewicht aufweisen, und ihre Verwendung als strahlenhärtbare Bindemittel. Speziell wird ein (meth)acrylatfunktionalisiertes Polyurethan beschrieben, das aus
20 Toluylendiisocyanat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und Trimethylolpropan im molaren Verhältnis von 3 : 3 : 1 in der Schmelze hergestellt wird. Das (meth)acrylatfunktionalisierte Polyurethan weist einen Schmelzpunkt von etwa 65°C und einen Gehalt an polymerisierbaren Doppelbindungen von 2,9 Doppelbindungen pro 1.000 Molekulargewicht auf. Es werden indes keine
25 Angaben zur Stabilität der Schmelze gemacht. Es kann als solches als ein mit aktinischer Strahlung härtpbarer Pulverlack verwendet werden. Angaben zur Stabilität und zur mechanischen Qualität der hiermit hergestellten Beschichtungen werden nicht gemacht. Wegen ihres hohen Gehalts an aromatischen Strukturen steht indes zu erwarten, daß die hieraus hergestellten
30 Beschichtungen nicht witterungsstabil sind, sondern unter dem Einfluß von Sonnenlicht zur Vergilbung neigen.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 636 669 beschreibt Mischungen aus ungesättigten Polyestern oder (meth)acrylatfunktionalisierten Polyacrylaten, wobei die Polyacrylate in einer konventionellen Polymerisation erhalten werden, und mit Vinylethern oder (Meth)Acrylestern funktionalisierten Polyurethanen als Vernetzungsmitteln. Aus den Beispielen gehen nur Mischungen aus Polyestern und Vinyletherurethanen hervor. Die Vinyletherurethane werden in Chloroform als Lösemittel hergestellt. Lehren zur Herstellung von olefinisch ungesättigten Polyurethanen unter Überwindung der oben angegebenen komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke werden nicht gegeben.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 410 242 sind Polyurethane bekannt, die (Meth)acryloylgruppen in einer Menge, entsprechend 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan, an =C=C= (Molekulargewicht 24), enthalten. Diese bekannten Polyurethane weisen nicht näher spezifizierte Schmelzpunkte oder Schmelzintervalle im Temperaturbereich von 50 bis 180°C auf. Für ihre Herstellung werden Isophorondiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4-Diisocyanatodiphenylmethan und gegebenenfalls den höheren Homologen dieser Diisocyanate, 2,4-Diisocyanatotoluol und dessen technische Gemische mit 2,6-Diisocyanatotoluol (Toluylendiisocyanat) sowie Biuret-, Isocyanurat- oder Urethan-modifizierte Polyisocyanate auf Basis dieser einfachen Polyisocyanate verwendet. Hinsichtlich der Polyurethane auf der Basis aromatischer Polyisocyanate gilt das vorstehend Gesagte. Ansonsten ist es schwierig, auf der Basis dieser Polyisocyanate Polyurethane herzustellen, die ein besonders enges Schmelzintervall oder gar einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Insbesondere führt die Verwendung von Polyisocyanaten mit einer mittleren Funktionalität >2 zu Polyurethanen einer unerwünscht breiten Molekulargewichtsverteilung, so daß sie in strahlenhärtbaren Pulverlacken nur bedingt verwendbar sind. Einige der in den Beispielen genannten Polyurethane

weisen zwar einen Beginn der Erweichung bei praktikablen Temperaturen von 85-95°C auf, durch ihre hohe Verzweigung ist aber bei diesen Temperaturen die Schmelzeviskosität für ihre Verwendung in strahlenhärtbaren Pulverlacken zu hoch. Desweiteren werden die Polyurethane in Ethylacetat als Lösemittel
5 hergestellt, wonach das Lösemittel bei niedrigen Temperaturen im Vakuum verdampft werden muß. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische Vernetzung der Schmelzen ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch
10 brauchbarer strahlenhärtbarer Pulverlacke wird nicht gegeben.

Aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 783 534 gehen (meht)acrylatfunktionalisierte Polyurethane hervor, die unter Mitverwendung von monofunktionellen Hydroxyverbindungen ohne ungesättigte Gruppen erhalten
15 werden. Dadurch wird zwar die Viskosität gesenkt, aber durch diese nichtreaktiven terminalen Gruppen die Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer Strahlung abgesenkt. Gewünscht sind indes mit Peroxiden thermisch vernetzte Lackierungen. Angaben zur Stabilisierung gegen vorzeitige thermische Vernetzung ohne negative Beeinflussung der Reaktivität bei der Strahlenhärtung
20 werden nicht gemacht. Eine Lehre zur Lösung der oben beschriebenen weiteren komplexen Probleme bei der Entwicklung technisch brauchbarer UV-Pulverlack-Systeme wird nicht gegeben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Feststoffe bereitzustellen,
25 enthaltend über Urethangruppen an die Grundstruktur gebundene Gruppen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, und die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweisen, sondern die sich in einfacher Weise in der Schmelze herstellen lassen, bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmelzen, in der Schmelze stabil sind und dabei eine niedrige
30 Schmelzeviskosität haben, nicht zu einer vorzeitigen thermischen Vernetzung neigen, eine hohe Reaktivität bei der Härtung mit aktinischer Strahlung zeigen, in

Pulverform nicht blocken, sondern frei fließen, und für die Herstellung neuer, insbesondere pulverförmiger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sehr gut geeignet sind, wobei die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen
5 liefern sollen, die eine hohe Härte, Elastizität, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Witterungsstabilität und insbesondere die Beschichtungen, speziell die Lackierungen, eine sehr glatte Oberfläche und einen sehr guten optischen Gesamteindruck aufweisen sollen.

10 Demgemäß wurde der neue Feststoff, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei Gruppen (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, wobei die Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden und über Urethangruppen an die Grundstruktur des Feststoffs gebunden sind, gefunden.

15

Außerdem wurde der neue Feststoff gefunden, enthaltend

(a) im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, wobei die
20 Gruppen strukturell voneinander verschieden oder gleich und über Urethangruppen an die Grundstruktur des Feststoffs gebunden sind, und

(b) 0,01 bis 1 Mol-%, bezogen auf die vorhandenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen, mindestens eines chemisch gebundenen
25 Stabilisators,

herstellbar durch Umsetzung der Ausgangsprodukte in der Schmelze.

Im folgenden werden die neuen Feststoffe zusammenfassend als
30 „erfindungsgemäße Feststoffe“ bezeichnet.

Außerdem wurden die neuen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Feststoffe hergestellt werden und im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

5

Desweiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man

- 10 (1) mindestens einen erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

- 15 (1.1) einer Schmelze,
(1.2) eines Pulvers,
(1.3) einer Pulverslurry oder
(1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel

- 20 auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen
25 weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

- (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

- 30 (4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- (4.1) im geschmolzenen Zustand,
- (4.2) beim Erstarren und/oder
- (4.3) nach dem Erstarren

5 mit aktinischer Strahlung härtet.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen für grundierete oder ungrundierete Substrate aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen als
10 „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Darüberhinaus wurden die neuen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen gefunden, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen und/oder nach dem
15 erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und im folgenden als „erfindungsgemäße Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungsmassen“ bezeichnet werden.

Nicht zuletzt wurden die neuen grundierten oder ungrundierten Substrate
20 gefunden, die mindestens eine erfindungsgemäße Beschichtung, Klebschicht und/oder Dichtung aufweisen und im folgenden zusammenfassend als „erfindungsgemäße Substrate“ bezeichnet werden.

Weitere erfindungsgemäße Gegenstände ergeben sich aus der nachfolgenden
25 Beschreibung.

Der erfindungsgemäße Feststoff enthält in einer ersten erfindungsgemäßen Variante pro Molekül im statistischen Mittel mindestens zwei Gruppen (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe (a) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der Gruppe (a) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

Desweiteren enthält der erfindungsgemäße Feststoff im statistischen Mittel zwei oder mehr Gruppen (a). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des erfindungsgemäßen Feststoffs ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich einerseits nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangsprodukte des erfindungsgemäßen Feststoffs, die sich andererseits wieder nach dessen Anwendungszwecken richten. Hier zeigt sich ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Feststoffs, daß er nämlich in seiner chemischen

Zusammensetzung außerordentlich breit variiert und so den Erfordernissen des jeweiligen Anwendungszwecks leicht angepaßt werden kann.

Erfindungsgemäß sind die mindestens zwei Gruppen (a) strukturell voneinander
5 verschieden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Gruppen (a) verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

10 Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-,
15 Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen.

Demnach enthält der erfindungsgemäße Feststoff eine Kombination von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber von zwei, der vorstehend genannten Gruppen (a), beispielsweise

- 20 - (Meth)acrylatgruppen und
Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-,
25 Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;
- Cinnamatgruppen und
30 (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl-

und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen;

5

- Vinylethergruppen und

(Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen; oder

10

- Allylgruppen und

(Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, und/oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylethergruppen und/oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylestergruppen.

15

20

Erfindungsgemäß sind die Kombinationen der (Meth)acrylatgruppe, insbesondere der Acrylatgruppe, mit mindestens einer, insbesondere einer, weiteren Art von Gruppen (a) von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

25

Die Gruppen (a) sind über Urethangruppen an die Grundstruktur des erfindungsgemäßen Feststoffs gebunden. Hierfür kommen die folgenden beiden verküpfenden Strukturen I und II in Betracht:

30

Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und

Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).

In dem erfindungsgemäßen Feststoff können beide verküpfenden Strukturen I und II oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

Die Gruppen (a) sind an die Grundstruktur endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen Gruppen in der Grundstruktur, mit denen die Ausgangsprodukte der Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen (a) gezielt gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Feststoffs ist.

Die Grundstruktur des erfindungsgemäßen Feststoffs ist niedermolekular, oligomer und/oder polymer. D.h., der erfindungsgemäße Feststoff ist eine niedermolekulare Verbindung, ein Oligomer oder ein Polymer. Oder aber der erfindungsgemäße Feststoff weist niedermolekulare und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf, d.h., er ist ein Gemisch von niedermolekularen Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem

Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 5 Stuttgart, New York, 1998, »Oligomere«, Seite 425, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstruktur enthält aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen bzw. Bausteine oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält sie cycloaliphatische und/oder 10 aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische Strukturen, oder besteht aus diesen.

Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

15

Beispiele cycloaliphatischer Strukturen sind Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbornan-, Camphan-, Cyclooctan- oder Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

20 Beispiele aliphatischer Strukturen sind lineare oder verzweigte Alkylketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie aus der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, 25 kann außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, ist von linearer, verzweigter, hyperv verzweigter oder dendrimerer Struktur.

30 Sie kann mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (c) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine

miteinander zu der Grundstruktur verknüpft werden. Diese werden im allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch aktinische Strahlung und/oder thermisch initiierten Reaktionen nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-,
5 Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-,
10 Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von diesen Gruppen sind die Ether-, Carbonsäureester-, Carbonat-, Carbonsäureamid-, Harnstoff-, Urethan-, Imid- und Carbonatgruppen, insbesondere die Carbonsäureester- und die Urethangruppen, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

15

Vorteilhafte oligomere und polymere Grundstrukturen leiten sich somit ab von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren,
20 Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze« verwiesen.

25

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze
30 sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyester-Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte,

Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide. Von diesen sind die Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

5

Die Grundstruktur kann des weiteren chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (d) enthalten. Beispiele geeigneter chemisch gebundener Photoinitiatoren sind solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-
10 Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Band 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998,
15 Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder Phosphinoxide. Ein Beispiel für einen geeigneten Photocoinitiator ist Anthracen. Wenn die chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (d) mit verwendet werden, sind sie in dem erfindungsgemäßen Feststoff in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel
20 0,01 bis 2,0 Gruppen (d) pro Molekül, enthalten.

Die Grundstruktur kann ferner laterale reaktive funktionelle Gruppen (e) tragen, die mit reaktiven funktionellen Gruppen (e) der eigenen Art oder mit anderen, komplementären, funktionellen Gruppen (f) radikalisch, ionisch und/oder
25 thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Hierbei können die komplementären funktionellen Gruppen (e) und (f) in ein und derselben Grundstruktur vorliegen, was bei sogenannten selbstvernetzenden Systemen der Fall ist. Die funktionellen Gruppen (f) können indes auch in einem weiteren, stofflich von dem erfindungsgemäßen Feststoff verschiedenen Bestandteil,
30 beispielsweise einem Vernetzungsmittel, vorliegen, was bei sogenannten fremdvernetzenden Systemen der Fall ist. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon

Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, verwiesen. Reaktive funktionelle Gruppen (e) und (f) werden insbesondere dann verwendet, wenn der erfindungsgemäße Feststoff mit aktinischer Strahlung und thermisch härtbar sein soll (Dual Cure). Sie werden
 5 so ausgewählt, daß sie die mit aktinischer Strahlung initiierte Polymerisation oder Vernetzungsreaktion der Doppelbindungen der Gruppen (a) nicht stören oder gar völlig verhindern. Indes können reaktive funktionelle Gruppen (e) und (f), die an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen addieren, in untergeordneten, d. h. in nicht störenden, Mengen mit verwendet werden.

10

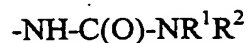
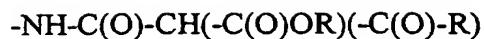
Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (e) und (f) gehen aus der nachfolgenden Übersicht hervor.

Übersicht: Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (e) und (f)

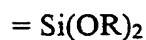
15

(e)	und	(f)
	oder	
(f)	und	(e)
-SH		-C(O)-OH
-NH ₂		-C(O)-O-C(O)-
-OH		-NCO
25 -O-(CO)-NH-(CO)-NH ₂		-NH-C(O)-OR
-O-(CO)-NH ₂		-CH ₂ -OH
		-CH ₂ -O-CH ₃
30		-NH-C(O)-CH(-C(O)OR) ₂

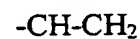
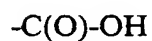
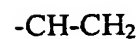
17



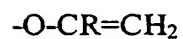
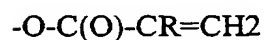
5



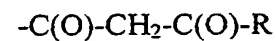
10



15



20



25 In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R¹ und R² stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

30

Sofern die reaktiven komplementären Gruppen (e) und/oder (f) mit verwendet werden, sind sie dem erfindungsgemäßen Feststoff vorzugsweise in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 0,1 bis 4 Gruppen pro Molekül, enthalten.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Grundstrukturen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Synthesemethoden der niedermolekularen organischen Chemie und/oder der Polymerchemie. Was die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen betrifft, die sich
- 10 von Polyestern, Polyester-Polyethern, Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, insbesondere aber den Polyurethanen und Polyester-Polyurethanen, ableiten, werden die üblichen und bekannten Methoden der Polyaddition und/oder Polykondensation angewandt.
- 15 Bekanntermaßen werden die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten Polyurethane und Polyester-Polyurethane aus Polyolen und Diisocyanaten sowie gegebenenfalls Polyaminen und Aminoalkoholen hergestellt. Hierbei werden die Polyole und Diisocyanate sowie gegebenenfalls die Polyamine und Aminoalkohole in Molverhältnissen angewandt, daß hydroxylgruppenterminierte
- 20 oder isocyanatgruppenterminierte Polyurethane oder Polyester-Polyurethane resultieren.

Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane Diisocyanate sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen

25 Polyisocyanate zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethane und Polyester-Polyurethane bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat, Trimethyldiisocyanat, Tetramethyldiisocyanat, Pentamethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Ethylethyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethyldiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17 93 785 beschrieben wird; Toluyldiisocyanat, Xylyldiisocyanat, Bisphenyldiisocyanat, Naphthyldiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die Isocyanurate der vorstehend beschriebenen Diisocyanate. Weitere Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind isocyanatgruppenhaltige Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Biuret-, Allophanat-,

Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff- Carbodiimid und/oder Urettdiongruppen aufweisende Polyisocyanate verwendet werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat.

10 Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte und ungesättigte höhermolekulare und niedermolekulare Polyole, insbesondere Diole und in untergeordneten Mengen Triole oder höherfunktionelle Polyole zur Einführung von Verzweigungen.

15 Beispiele geeigneter Polyole sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten,
- 20 gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie
- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

25 hergestellt werden.

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb
5 bevorzugt verwendet wird.

Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder
10 Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte
15 Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure,
20 Endomethylen-tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren,
25 insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen
30 Alkoholen oder Polyolen mit 1 bis 4-C-Atomen. Außerdem können auch die

Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

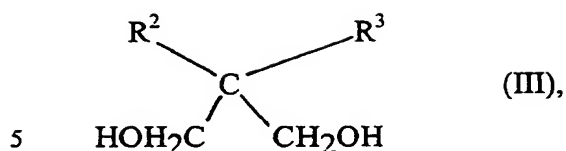
Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch
5 Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sonstige Fettsäuren natürlich vorkommender Öle, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure oder das Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1.

10

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole, Triole, Tetrole und Zuckeralkohole, insbesondere aber Diole. Üblicherweise werden die höherfunktionellen Polyole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind
15 unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyesterpolyole bei ihrer Herstellung bewirken.

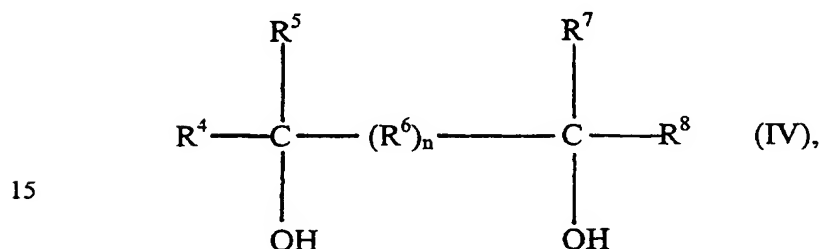
Geeignete Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-
20 Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A oder die stellungsisomeren Diethyloctandiole. Diese Diole können auch als solche für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden
25 Polyurethane (A) eingesetzt werden.

Weitere Beispiele geeigneter Diole sind Diole der Formel III oder IV:



in der R^2 und R^3 jeweils einen gleichen oder verschiedenen Rest darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 18 C-Atomen, einen Arylrest oder einen cycloaliphatischen Rest stehen, mit der Maßgabe, daß R^2 und/oder R^3 nicht Methyl sein darf;

10



in der R^4 , R^5 , R^7 und R^8 jeweils gleiche oder verschiedene Reste darstellen und für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Cycloalkylrest oder einen Arylrest stehen und R^6 einen Alkandiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, einen Arylenrest oder einen ungesättigten Alkendiylrest mit 1 bis 6 C-Atomen darstellt, und n entweder 0 oder 1 ist.

20

Als Diole III der allgemeinen Formel III sind alle Propandiole der Formel
 25 geeignet, bei denen entweder R^2 oder R^3 oder R^2 und R^3 nicht gleich Methyl ist, wie beispielsweise 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan, 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Di-propylpropandiol-1,3 oder 2-Cyclo-hexyl-2-methylpropandiol-1,3 und andere.

30

Als Diole IV der allgemeinen Formel IV können beispielsweise 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol und 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol eingesetzt werden.

5

Die vorstehend genannten Diole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

10

Beispiele geeigneter Tetrole sind Pentaerythrit oder Homopentaerythrit.

Beispiele geeigneter höher funktioneller Polyole sind Zuckeralkohole wie Threit, Erythrit, Arabit, Adonit, Xylit, Sorbit, Mannit oder Dulcit.

15

Die vorstehend genannten höherfunktionellen Polyole können auch als solche für die Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

20

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Allylalkohol oder Phenol.

25

Die Herstellung der Polyesterpolyole kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder

30 Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind hydroxylgruppenhaltige Polybutadiene oder Polyurethane.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung
5 eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die
Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden
Polyesteranteilen der Formel $-(\text{CO}-(\text{CHR}^9)_m-\text{CH}_2\text{O})-$ aus. Hierbei ist der
Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^9 = Wasserstoff, ein Alkyl-,
Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12
10 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten
übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycaprönsäure,
Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

Für die Herstellung der Polyesterdiole wird das unsubstituierte ###-Caprolacton,
15 bei dem m den Wert 4 hat und alle R^9 -Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt.
Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie
Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan
gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie
Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton
20 umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole,
die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen
Diolen hergestellt werden.

Beispiele für gut geeignete aliphatische Polyesterdiole der vorstehend
25 beschriebenen Art sind die Polycaprolactondiole, die unter der Marke CAPA®
von der Firma Solvay Interlox vertrieben werden.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole sind Polyetherpolyole, insbesondere mit
einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400
30 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen

Formel $H-(-O-(CHR^{10})_o-)_pOH$, wobei der Substituent R^{10} = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index $o = 2$ bis 6 , bevorzugt 3 bis 4 , und der Index $p = 2$ bis 100 , bevorzugt 5 bis 50 , ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole
5 wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

Auch diese Polyole können als solche für die Herstellung der Polyurethane oder Polyester-Polyurethane verwendet werden.

10

Zur Herstellung der Polyurethane und Polyester-Polyurethane können Polyamine und Aminoalkohole verwendet werden, die eine Molekulargewichtserhöhung der Grundstruktur bewirken. Wesentlich ist hierbei, daß die Polyamine und Aminoalkohole in einer Menge angewandt werden, daß noch freie
15 Isocyanatgruppen oder Hydroxylgruppen im Molekül verbleiben.

Beispiele geeigneter Polyamine weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine sind im wesentlichen Alkylpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen.
20 Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

25 Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethyldiamin-1,6, Trimethylhexamethyldiamin, Methandiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethylenethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und
30 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan.

Es können auch Polyamine eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden vorstehend beschriebenen Gruppen (a) werden mit Hilfe geeigneter Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur oder nach der Herstellung der Grundstruktur durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt, wodurch der erfindungsgemäße Feststoff resultiert.

Es ist erfindungswesentlich, daß bei der Umsetzung der Ausgangsprodukte (a) die vorstehend beschriebenen verknüpfenden Urethangruppen I und/oder II entstehen.

Die Auswahl der Ausgangsprodukte (a) richtet sich daher vor allem danach, ob

- (i) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Isocyanatgruppen und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Isocyanatgruppen oder
- (ii) in der Grundstruktur seitenständige und/oder endständige Hydroxylgruppen und/oder in den übrigen Ausgangsprodukten für die Grundstruktur Hydroxylgruppen

vorhanden sind.

Im Falle (i) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Hydroxylgruppe, die mit den freien Isocyanatgruppen der Grundstruktur und/oder den Isocyanatgruppen der übrigen Ausgangsprodukte zu den verknüpfenden Urethangruppen I reagiert.

- 5 Im Falle (ii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) eine Isocyanatgruppe, die mit den Hydroxylgruppen der Grundstruktur und/oder den Hydroxylgruppen der übrigen Ausgangsprodukten zu den verknüpfenden Urethangruppen II reagiert.

- 10 In einer dritten Variante (iii) enthalten die Ausgangsprodukte (a) bereits eine vorgebildete verknüpfende Urethangruppe I oder II. Außerdem enthalten diese Ausgangsprodukte (a) mindestens zwei, insbesondere zwei, reaktive funktionelle Gruppen, die mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen in weiteren Ausgangsprodukten zu den zweibindigen funktionellen Gruppen (c) reagieren. Beispiele gut geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend
- 15 beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (e) und (f), von denen die Hydroxylgruppen und Isocyanatgruppen besonders vorteilhaft sind und erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

- Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (i) sind demnach
- 20 übliche und bekannte Monomere, welche mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül tragen, wie

- Norbornenol, Dicyclopentadienol, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und/oder Butenylalkohol;
- 25
- 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Neopentylglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Dibutylenglykol-, Triethylenglykolacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -
- 30 vinylether, -allylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether;

- Trimethylolpropandi-, Glycerindi-, Trimethylolethandi-, Pentaerythrittri- oder Homopentaerythrittriacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -cinnamat, -vinylether, -allylether, -isoprenylether, -isopropenylether oder -butenylether; oder
 - Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltige Monomeren.
- 10 Von diesen sind die Acrylate, insbesondere 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl- und 4-Hydroxybutylacrylat, speziell 2-Hydroxyethylacrylat, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.
- 15 Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte
- der nachstehend beschriebenen Diisocyanate, vorzugsweise der linearen Diisocyanate, mit
 - Verbindungen, die eine isocyanatereaktive Gruppe, vorzugsweise eine der vorstehend beschriebenen funktionellen Gruppen (e) oder (f), insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine der vorstehend beschriebenen Gruppen (a), insbesondere Acrylatgruppen, enthalten;
- 25 im Molverhältnis 0,8 : 1 bis 1,2 : 1, insbesondere 1 : 1.

Beispiele besonders gut geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (ii) sind die Addukte von Hexamethyldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die Umsetzungsprodukte der

- 5 - vorstehend beschriebenen Addukte im Molverhältnis 1 : 1 von Diisocyanaten und Verbindungen, die mindestens eine isocyanatreaktive Gruppe und mindestens eine Gruppe (a) enthalten, mit
- trifunktionellen Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere drei isocyanatreaktive Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, enthalten,
- 10 im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die Umsetzungsprodukte der Addukte von Hexamethyldiisocyanat oder
15 Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1 mit Trimethylolpropan im Molverhältnis 1 : 1.

Weitere Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (a) für die Variante (iii) sind die Umsetzungsprodukte von

- 20 - Triisocyanaten, insbesondere von Isocyanuraten der nachstehend beschriebenen Diisocyanate, mit
- Verbindungen, die eine isocyanatreaktive Gruppe (e) oder (f),
25 insbesondere eine Hydroxylgruppe, sowie mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (a) enthalten,

im Molverhältnis 1 : 1.

Beispiele gut geeigneter Umsetzungsprodukte dieser Art sind die Umsetzungsprodukte der Isocyanurate von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit 2-Hydroxyethylacrylat im Molverhältnis 1 : 1.

- 5 Für den Einbau der chemisch gebundenen Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren (d) sowie der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (e) und (f) werden vorteilhafterweise Ausgangsprodukte (d), (e) und (f) verwendet, die die betreffenden Gruppen oder Reste sowie insbesondere Hydroxylgruppen oder Isocyanatgruppen enthalten.

10

Vorzugsweise werden die Varianten (i) und (ii) mit den entsprechenden Ausgangsprodukten (a) angewandt, wobei die Variante (i) bevorzugt wird. Hierbei ergeben sich weitere Vorteile, wenn die entsprechenden Ausgangsprodukte (a) bereits bei der Herstellung der Grundstruktur eingesetzt
15 werden, weswegen diese Variante ganz besonders bevorzugt angewandt wird.

Ein besonders vorteilhafter erfindungsgemäßer Feststoff enthält neben den vorstehend beschriebenen Gruppen (a) sowie gegebenenfalls (c), (d), (e) und/oder (f) noch 0,01 bis 1,0 Mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,9 Mol-%, bevorzugt 0,03 bis
20 0,85 Mol-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,8 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,75 Mol-% und insbesondere 0,06 bis 0,7 Mol-%, jeweils bezogenen auf die in dem erfindungsgemäßen Feststoff vorhandenen Doppelbindungen, mindestens eines chemischen gebundenen Stabilisators (b).

- 25 Hierbei enthält der besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Feststoff im statistischen Mittel mehr als eine, vorzugsweise mehr als 1,3, bevorzugt mehr als 1,5, besonders bevorzugt mehr als 1,6, ganz besonders bevorzugt mehr als 1,8 und insbesondere mehr als 2 Gruppe(n) (a) pro Molekül. Die angewandten Gruppen (a) sind gleich oder verschieden und in der vorstehend beschriebenen Weise an
30 die Grundstruktur des erfindungsgemäßen Feststoffs gebunden.

Bei dem chemisch gebundenen Stabilisator (b) handelt es sich um Verbindungen, die sterische gehinderte Nitroxylradikale ($>\text{N-O}\bullet$) sind oder liefern, die im modifizierten Denisov-Zyklus freie Radikale abfangen.

- 5 Beispiele geeigneter chemisch gebundener Stabilisatoren (b) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist. Ergänzend wird auf das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan
10 Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 293 bis 295, verwiesen.

- Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (b) für die Einführung der chemisch gebundenen Stabilisatoren (b) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-
15 Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist und die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (e) oder (f), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten. Ein Beispiel für ein besonders gut
20 geeignetes Ausgangsprodukt (b) ist das Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

- Der besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Feststoff kann aus den vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukten (a), (b) und den Ausgangsprodukten für die
25 Grundstruktur sowie gegebenenfalls den Ausgangsprodukten (c), (d), (e) und/oder (f) in üblicher und bekannter Weise in Lösung hergestellt werden. Es ist indes ein weiterer besonderer Vorteil des besonders vorteilhaften erfindungsgemäßen Feststoffs, daß er in der Schmelze ohne Probleme hergestellt werden kann, so daß die Entsorgung organischer Lösemittel entfallen kann.

Der erfindungsgemäße Feststoff ist amorph, teilkristallin oder kristallin. Vorzugsweise ist er teilkristallin oder kristallin, weil er hierdurch schon bei niedrigen Molekulargewichten, insbesondere im Oligomerbereich, speziell von 500 bis 5.000 Dalton, blockfest und gut mahlbar ist und eine niedrigviskose Schmelze ergibt. Des weiteren ist es von Vorteil, wenn der erfindungsgemäße Feststoff eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweist, weil dies gleichfalls die Blockfestigkeit und die Schmelzeviskosität positiv beeinflusst. Die Einstellung des Kristallinitätsgrads und der Molekulargewichtsverteilung kann nach üblichen und bekannten Methoden erfolgen, so daß sie der Fachmann in einfacher Weise
5
10 gegebenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche vornehmen kann.

Vorzugsweise hat der erfindungsgemäße Feststoff ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C. Bevorzugt liegt die Schmelzeviskosität des erfindungsgemäßen Feststoffs bei 130°C bei 50 bis 20.000
15 mPas.

Der erfindungsgemäße Feststoff kann als Klebstoff oder Dichtungsmasse oder zur Herstellung von Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden. Die betreffenden erfindungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten dann
20 mindestens ein Additiv in wirksamen Mengen, wie es auf dem Gebiet der Schmelzkleber und der Dichtungsmassen üblicherweise verwendet wird.

Vorteilhafterweise wird der erfindungsgemäße Feststoff als Beschichtungsstoff oder zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, vorzugsweise festen
25 Beschichtungsstoffen und insbesondere Pulverlacken angewandt.

Demnach ist der erfindungsgemäße Feststoff in dem erfindungsgemäßen Pulverlack vorzugsweise in einer Menge von 50 bis 100, bevorzugt 50 bis 98, besonders bevorzugt 55 bis 95, ganz besonders bevorzugt 55 bis 90 Gew.-%,
30 jeweils bezogen auf den erfindungsgemäßen Pulverlack, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Pulverlacke auf der Basis mindestens eines erfindungsgemäßen Feststoffs sind thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar. Bei der Kombination von thermischer Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung spricht man auch von Dual Cure.

5

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Pulverlacke kann außerordentlich breit variiert werden, was ein ganz wesentlicher Vorteil ist. Hierbei richtet sich die Zusammensetzung zum einen nach der Härtungsmethode oder den Härtungsmethoden, die angewandt werden soll(en), und zum anderen nach dem
10 Verwendungszweck der Pulverlacke (pigmentfreier Klarlack oder pigmenthaltiger farb- und/oder effektgebender Lack).

Beispiele geeigneter weiterer Bestandteile zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken sind Oligomere und/oder Polymere, die
15 thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sind und eine Glasübergangstemperatur T_g von über 40°C aufweisen, wie thermisch härtbare und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane,
20 acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe oder mit aktinischer Strahlung härtbare (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylatcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate,
25 Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate, insbesondere aber Polyester.

Vorteilhafterweise werden hierbei feste amorphe, teilkristalline und/oder kristalline Polyester verwendet, die terminale Gruppen enthalten, die vom Addukt
30 von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis 1 : 1 gebildet werden, und/oder kettenständige Endomethylen-tetrahydrophthalsäuregruppen

enthalten. Die Herstellung dieser Polyester ist üblich und bekannt und kann unter Verwendung der vorstehend bei der Herstellung der Polyester-Polyurethane beschriebenen Ausgangsprodukte durchgeführt werden. Wenn sie mit verwendet werden, sind sie in den erfindungsgemäßen Pulverlacken in einer Menge von,
5 bezogen auf den Pulverlack, 2,0 bis 50, vorzugsweise 5,0 bis 45, bevorzugt 10 bis 45, besonders bevorzugt 15 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 38 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-% enthalten.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Pulverlacke noch lackübliche
10 Additive enthalten. Beispiele geeigneter lacküblicher Additive zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken sind

- übliche und bekannte thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung
härtbare Reaktiverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder
15 Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder
Dendrimere, di- oder höherfunktionelle (Meth)Acrylate wie
Trimethylolpropan-tri(meth)acrylat, oder (Meth)Acrylatgruppen
enthaltende Polyisocyanate;
- 20 - Vernetzungsmittel, die die vorstehend beschriebenen funktionellen
Gruppen (e) und/oder (f) enthalten, wie Aminoplastharze, Anhydrid-
gruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen
enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine,
Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte
25 und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie
Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten
Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern
und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger
Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie in der
30 europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden;

- UV-Absorber;
- Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide;
- 5 - Radikalfänger;
- thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;
- 10 - Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat;
- 15 - Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;
- chemisch nicht gebundene Photoinitiatoren wie solche vom Norrish II-Typ, deren Wirkungsmechanismus auf einer intramolekularen Variante der Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen beruht, wie sie in vielfältiger Weise bei photochemischen Reaktionen auftreten (beispielhaft sei hier auf Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, verwiesen) oder kationische Photoinitiatoren (beispielhaft sei hier auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, verwiesen), insbesondere Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether oder Phosphinoxide;
- 20 - Slipadditive;
- 30 - Polymerisationsinhibitoren;

- Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;
- Verlaufmittel;
- 5 - transparente Füllstoffe auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen;
- 10 - Flammenschutzmittel;
- Mattierungsmittel wie Magnesiumstearat;
- 15 - elektrisch leitfähige Pigmente, wie Metallpigmente, Leitfähigkeitsruße, dotierte Perlglanzpigmente oder leitfähiges Bariumsulfat. Besonders gut geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind die Leitfähigkeitsruße; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Metallpigmente«, S. 381, und
- 20 »Leitfähige Pigmente«, S. 354, verwiesen;
- Effektpigmente, wie Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen und handelsübliche Edelstahlbronzen, sowie
- 25 nichtmetallische Effektpigmente wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis
- 30 »Metallpigmente«, verwiesen;

- anorganische farbgebende Pigmente wie Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß oder organische farbgebende Pigmente wie Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigopigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen, oder
- organische und anorganische Füllstoffe wie Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl; ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

Diese Additive werden den erfindungsgemäßen Pulverlacken in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen zugesetzt, welche je nach Additiv bei 0,001 bis 500 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteilen an erfindungsgemäßigem Feststoff liegen können.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlacke weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise vorzugsweise durch Vermischen der Bestandteile in der Schmelze, durch Extrusion oder Kneten, Austragen der Schmelze aus dem Mischaggregat, Verfestigen der resultierenden homogenisierten Masse, Zerkleinern der Masse, bis die gewünschte Korngröße resultiert, sowie gegebenenfalls Sichten des

resultierenden erfindungsgemäßen Pulverlacks unter Bedingungen, unter denen keine vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau
5 eintreten.

Hierbei erweist es sich als weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Pulverlacks, daß er in Wasser dispergiert werden kann, wodurch ein erfindungsgemäßer Pulverslurry-Lack resultiert.

10

Auch die Applikation des erfindungsgemäßen Pulverlacks weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen beispielsweise durch elektrostatisches Versprühen, wobei auch hier Bedingungen angewandt werden, unter denen keine
15 vorzeitige thermische Vernetzung und/oder Vernetzung mit aktinischer Strahlung und/oder sonstigen Schädigungen einzelner Bestandteile des erfindungsgemäßen Pulverlacks beispielsweise durch thermischen Abbau eintreten.

Der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack dagegen kann mit Hilfe von Verfahren
20 und Vorrichtungen appliziert werden, wie sie üblicherweise für die Applikation von Spritzlacken angewandt werden.

Der erfindungsgemäße Pulverlack und der erfindungsgemäße Pulverslurry-Lack kann in den unterschiedlichsten Schichtdicken appliziert werden, so daß
25 Beschichtungen der unterschiedlichsten Stärke, insbesondere von 10 bis 250µm, resultieren. Die Stärke der Beschichtungen richtet sich nach dem Verwendungszweck der Beschichtungen und kann daher vom Fachmann ohne weiteres eingestellt werden.

Auch die Härtung der applizierten Pulverlackschichten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen angewandt.

- 5 So kann die Härtung mit aktinischer Strahlung mit elektromagnetischer Strahlung wie Röntgenstrahlung, UV-Strahlung, sichtbares Licht oder nahes IR-Licht (NIR) oder mit Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlen durchgeführt werden. Verfahren und Vorrichtungen für die Härtung mit aktinischer Strahlung sind üblich und bekannt und werden beispielsweise in R. Holmes, »U.V. and E.B.
- 10 Curing Formulations for Printing Inks«, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

- Die thermische Härtung weist ebenfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in
- 15 einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen.

- Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Lackschichten unter Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung zugänglich sind, das sind z.
- 20 B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist der erfindungsgemäße Pulverlack oder Pulverslurry-Lack, insbesondere als Klarlack, für Anwendungen in der Automobillackierung, der
- 25 Lackierung von Möbeln und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Beschichtung elektrischer Bauteile, in Mit hohem Maße geeignet. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet er sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen oder
- 30 Wicklungen von elektrischen Motoren.

Insbesondere ist die erfindungsgemäße Klarlackierung als Überzug von Basislacken geeignet, vorzugsweise in der Automobilindustrie. Besonders geeignet ist sie als Klarlackierung über Wasserbasislacken auf Basis von Polyestern, Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

5

Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch oder anodische abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung aufweisen. Gegebenenfalls kann die Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem

10 Füller beschichtet sein.

Mit dem erfindungsgemäßen Pulverlack und Pulverslurry-Lack können insbesondere auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, 15 LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden. Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Es können auch die üblicherweise im 20 Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz kommen.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit 25 einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die erfindungsgemäßen Klebschichten, Dichtungen und Beschichtungen mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens 30 hergestellt werden.

Zu diesem Zweck wird

- (1) mindestens ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff
und/oder mindestens eine erfindungsgemäße Dichtungsmasse in der Form

5

- (1.1) einer Schmelze,
(1.2) eines Pulvers,
(1.3) einer Pulverslurry oder
(1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem
organischen Lösemittel

10

auf das vorstehend beschriebene grundierte oder ungrundierte Substrat
appliziert,

- 15 (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht
aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) getrocknet oder die
resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren gelassen oder durch
Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand gehalten,

- 20 (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen
aufgeschmolzen und

- (4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

- 25 (4.1) im geschmolzenen Zustand,
(4.2) beim Erstarren und/oder
(4.3) nach dem Erstarren

mit aktinischer Strahlung gehärtet.

30

Zusätzlich zur Härtung mit aktinischer Strahlung kann bei entsprechender Zusammensetzung der Beschichtungsstoffe, Dichtungsmassen und Klebstoffe noch die thermische Härtung vor, während oder nach dem Verfahrensschritt (4) durchgeführt werden.

5

Die aus dem erfindungsgemäßen Klebstoffen und Dichtungsmassen hergestellten Klebschichten und Dichtungen haben auch unter extremen klimatischen Bedingungen eine hervorragende Klebkraft und Dichtungsfähigkeit auch über lange Zeiträume hinweg.

10

Die aus den erfindungsgemäßen Pulverlacken und Pulverslurry-Lacken hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen weisen einen hervorragenden Verlauf und einen hervorragenden optischen Gesamteindruck auf. Sie sind witterungsstabil und vergilben auch im tropischen Klima nicht. Sie sind daher für zahlreiche Anwendungszwecke im Innen- und Außenbereich verwendbar. Daher weisen auch grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Verpackungen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen Beschichtung beschichtet sind, besondere technische und wirtschaftliche Vorteile, insbesondere eine lange Gebrauchsdauer auf, was sie für die Anwender besonders attraktiv macht.

20

Beispiele und Vergleichsversuche

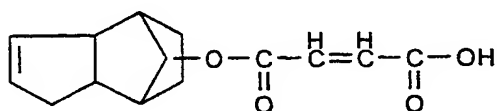
25 Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Adduktes von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid

30 In einem Rührkolben mit Heizung und Rückflußkühler wurden 661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol) und 490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

eingewogen. Die Reaktionsmischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt, wonach über einen Tropftrichter während einer Stunde 95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g) zugegeben wurden. Es wurde bei 125°C noch eine Stunde nachreagieren gelassen. Es resultierte die Monocarbonsäure

5



Herstellbeispiel 2

10

Die Herstellung eines ungesättigten Polyesters zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken

In einem Rührkolben mit Heizung und Destillieraufsatz wurden

15

240,00 g Perhydriertes Bisphenol A (1 Mol),
 236,00 g Hexandiol 1,6 (2 Mol),
 194,00 g Dimethylterephthalat (1 Mol) und
 0,67 g Zinnacetat

20

eingewogen. Die resultierende Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde während 3 Stunden die Temperatur stufenweise auf 190°C erhöht, wobei das entstehende Kondensationswasser abdestilliert wurde. Hiernach wurde der Kolbeninhalt auf

25

90°C abgekühlt und es wurden zu der Reaktionsmischung
 516,80 g Addukt gemäß Herstellbeispiel 1 (2 Mol),
 116,00 g Fumarsäure (1 Mol),
 4,00 g Dibutylzinndilaurat und
 0,50 g Hydrochinon

30

hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom rasch auf 130°C aufgeheizt. Dann wurde während 6 Stunden ihre Temperatur allmählich auf 190°C erhöht, wobei das entstehende Kondensationswasser abdestilliert wurde. Es wurde ein Harz mit einer Säurezahl
5 von 17 erhalten, das beim Abkühlen erstarrt und nach dem Mahlen nicht verbackende Pulver ergibt.

Herstellbeispiel 3

10 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Feststoffs zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Rückflußkühler, Heizung und Inertgaszufuhr wurden

15

14,76 g Trimethylolpropan,
236,36 g Hexandiol 1,6,
197,2 g Hydroxyethylacrylat und
0,56 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

20

vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Zur Vorlage während einer Stunde 666 g Isophorondiisocyanat (IPDI) und 1,1g Dibutylzinndilaurat zudosiert. Durch die exotherme Reaktion stieg die Temperatur langsam bis auf 100°C. Man ließ die resultierende Reaktionsmischung noch während 30 Minuten bei 100°C
25 nachreagieren, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar waren. Die Schmelze wurde auf eine Aluminiumfolie ausgegossen und abkühlen gelassen. Es resultierte ein hartes, gut mahlbares Harz. Angaben über die Schmelzeviskosität und -stabilität finden sich in der Tabelle 1.

30 Herstellbeispiel 4

Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Feststoffs zur Verwendung in einem nicht erfindungsgemäßen Pulverlack

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß keine
5 chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität und –stabilität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 5

10 **Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Feststoffs zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken**

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt
15 wurden:

Vorlage: 62 g Ethylenglykol (1 Mol),
45 g Butandiol 1,4 (0,5 Mol),
232 g Hydroxyethylacrylat (2 Mol) und
20 0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Zulauf: 420,5 g Hexamethylen-diisocyanat (2,5 Mol) und
1 g Dibutylzinndilaurat.

25 Angaben über die Schmelzeviskosität und –stabilität finden sich in der Tabelle 1.

Herstellbeispiel 6

30 **Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Feststoffs zur Verwendung in nicht erfindungsgemäßen Pulverlacken**

Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 5 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität und -stabilität finden sich in der Tabelle 1.

5 Herstellbeispiel 7

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Feststoffs zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Pulverlacken

- 10 Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 3 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort verwendeten Ausgangsprodukte die folgenden Ausgangsprodukte eingesetzt wurden:

Vorlage: 66,2 g Ethylenglykol,

- 15 146,6 g Polycaprolakton (Capa® 200 Der Firma Solvay Interlox),
154,66 g Hydroxyethylacrylat und
0,4 g 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Zulauf: 444 g Isophorondiisocyanat und

- 20 0,8 g Dibutylzinndilaurat.

Angaben über die Schmelzeviskosität und -stabilität finden sich in der Tabelle 1.

25 Herstellbeispiel 8

Die Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Feststoffs zur Verwendung in nicht erfindungsgemäßen Pulverlacken

- 30 Das erfindungsgemäße Herstellbeispiel 7 wurde wiederholt, nur daß keine chemisch gebundene HALS-Verbindung verwendet wurde. Angaben über die Schmelzeviskosität und -stabilität finden sich in der Tabelle 1.

Tabelle 1: Die Schmelzeviskosität und die Schmelzestabilität der erfindungsgemäßen (Herstellbeispiele 3, 5 und 7) und der nicht erfindungsgemäßen (Herstellbeispiele 4, 6 und 8) Feststoffe

5

Herstellbeispiel	3	4	5	6	7	8
<hr/>						
Schmelzeviskosität:						
10 [mPas / 120°C]	11200	12300	750	810	3210	3400
[mPas / 130°C]	7050	8200	410	460	3120	2200
Schmelzestabilität:						
[Min./130°C]	> 60	ca. 12	> 60	ca. 4	> 60	ca. 6
15 [Min./140°C]	> 60	ca. 4	> 60	ca. 2	> 60	ca. 3
<hr/>						

Die erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Feststoffe wurden mit einem Physica Rheometer mit Platte/Platte-System charakterisiert. Die Schmelzestabilität ist die Zeit bis zur Verdreifachung der Schmelzeviskosität. Der Vergleich der Werte in der Tabelle 1 belegt, daß die erfindungsgemäßen Feststoffe in der Schmelze eindeutig stabiler waren als die nicht erfindungsgemäßen.

25

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsversuche V1 bis V6

Die Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen (Beispiele 1 bis 6) und der nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuche V1 bis V6) Pulverlackierungen

30

Für die Beispiele 1 und 2 wurde der erfindungsgemäße Feststoff des Herstellbeispiels 3 verwendet.

- 5 Für die Beispiele 3 und 4 wurde der erfindungsgemäße Feststoff des Herstellbeispiels 5 verwendet.

Für die Beispiele 5 und 6 wurde der erfindungsgemäße Feststoff des Herstellbeispiels 7 verwendet.

10

Für die Vergleichsversuche V1 und V2 wurde der nicht erfindungsgemäße Feststoff des Herstellbeispiels 4 verwendet.

- 15 Für die Vergleichsversuche V3 und V4 wurde der nicht erfindungsgemäße Feststoff des Herstellbeispiels 6 verwendet.

Für die Vergleichsversuche V5 und V6 wurde der nicht erfindungsgemäße Feststoff des Herstellbeispiels 8 verwendet.

- 20 Allen erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Pulverlacken wurden, bezogen auf den jeweiligen Pulverlack, 3 Gew.-% Darocure® 2959 (Photoinitiator), 0,5 Gew.-% Modaflow® (Verlaufhilfsmittel), 1 Gew.-% Benzoin (Entgasungshilfsmittel) zugesetzt. Des weiteren wurde in allen Pulverlacken der olefinisch ungesättigte Polyester gemäß Herstellbeispiel 2 in den in der Tabelle 3
25 angegebenen Mengenverhältnissen angewandt.

Die erfindungsgemäßen und die nicht erfindungsgemäßen Pulverlackierungen wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift hergestellt:

- 30 Die jeweilige Pulverlackzusammensetzung wurde im Ölbad bei 140°C geschmolzen, auf ein Aluminiumblech ausgegossen, nach dem Erstarren

gemahlen und auf ein entfettetes Stahlblech aufgesiebt, so, daß eine ca. 70 µm dicke Lackschicht resultierte. Die aufgesiebte Pulverlackschicht wurde auf einer geregelten Heizplatte bei 140°C während 5 Minuten aufgeschmolzen. Über der Heizplatte war in 30 cm Abstand eine Quecksilberdampfampe mit einem Emissionsmaximum bei ca. 360 nm (Hönle LTV 400) angebracht, die mit einer Schieblende verschlossen war. Nachdem die Pulverlackschicht geschmolzen war, wurde die Schieblende geöffnet und die Schmelze 30 Sekunden belichtet. Danach wurde die Blende wieder geschlossen, und das Blech wurde von der Heizplatte genommen. Die Prüfung der Pulverlackierung erfolgte nach 24stündiger Lagerung bei Raumtemperatur.

Die Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Mengenverhältnisse von erfindungsgemäßem oder nicht erfindungsgemäßem Feststoff zu olefinisch ungesättigtem Polyester gemäß Herstellbeispiel 2, die durchgeführten Prüfungen und die hierbei erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 3: Anwendungstechnische Eigenschaften der erfindungsgemäßen (Beispiele 3, 5 und 7) und der nicht erfindungsgemäßen (Vergleichsversuch V4,V6 und V8) Pulverlackierungen

20

Beispiel/ Vergleichs- versuch	Verhältnis Polyester/Feststoff (Gewichtsteile)	Verlauf visuell (Note ^{a)})	Erichsen- Wert ^{b)}	Gitter- schnitt (Note ^{c)})	Pendel- härte ^{d)} (s)	Bleistift- härte	MEK ^{e)}
25 Nr.							
1	20/80	2	7,2	GT2	187	4H	0
2	30/70	2	6,4	GT1	194	5H	0

	V1	20/80	3	6,9	GT2	191	4H	0
	V2	30/70	vernetzt beim Schmelzen im Reagenzglas					
5	3	20/80	2	3,6	GT2	181	5H	0
	4	30/70	2	2,8	GT3	193	5H	0
	V3	20/80	vernetzt beim Schmelzen im Reagenzglas					
	V4	30/70	4	3,5	GT3	192	5H	0
10	5	20/80	1	8,4	GT0	161	3H	0
	6	30/70	1	7,6	GT0	177	4H	0
	V5	20/80	1	8,2	GT0	168	3H	0
	V6	30/70	2	5,7	GT1	184	4H	0

15

a) Benotung: 1 = sehr gut; 2 = gut; 3 = gerade noch brauchbar; 4 = für hohe Qualitätsansprüche nicht mehr ausreichend;

b) Erichsen-Tiefung gemäß DIN EN ISO 1520: 1995-04;

20

c) Gitterschnittprüfung nach DIN ISO 2409:1994-10;

d) Pendeldämpfungsprüfung nach DIN 53157: 1987-01;

25 e) 60 Doppelhübe mit einem mit Methylethylketon getränkten Wattebausch;

Der Vergleich der Ergebnisse in der Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäßen Pulverlacke den herkömmlichen in der Schmelzestabilität und im Verlauf überlegen waren.

30

Soweit die herkömmlichen Pulverlackierungen überhaupt herstellbar waren, waren sie den erfindungsgemäßen Pulverlackierungen in der Verformbarkeit überwiegend unterlegen. Außerdem wiesen sie, bedingt durch den schlechteren Verlauf, eine geringere Oberflächenqualität und damit einen schlechteren
5 optischen Gesamteindruck auf.

Feststoff, enthaltend über Urethangruppen an die Grundstruktur gebundene Gruppen, die mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen enthalten, und ihre Verwendung

5 Patentansprüche

1. Feststoff, enthaltend im statistischen Mittel mindestens zwei Gruppen (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, wobei die Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden und
10 über Urethangruppen an die Grundstruktur des Feststoffs gebunden sind.
2. Feststoff, enthaltend
 - (a) im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe mit mindestens einer
15 mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, wobei die Gruppen strukturell voneinander verschieden oder gleich und über Urethangruppen an die Grundstruktur des Feststoffs gebunden sind, und
 - 20 (b) 0,01 bis 1 Mol-%, bezogen auf die vorhandenen Doppelbindungen, mindestens eines chemisch gebundenen Stabilisators,herstellbar durch Umsetzung der Ausgangsprodukte in der Schmelze.
- 25 3. Der Feststoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen um Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen,
30 insbesondere um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, handelt.

4. Der Feststoff nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsprodukt für die Einführung des chemisch gebundenen Polymerisationsinhibitors (b) mindestens eine HALS-Verbindungen mit mindestens einer isocyanatreaktiven Gruppe verwendet wird.
- 5
5. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen (a) ausgewählt werden aus der Gruppe, enthaltend (Meth)acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-,
10 Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen.
- 15 6. Der Feststoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens eine (Meth)acrylatgruppe, insbesondere eine Acrylatgruppe, und mindestens eine Gruppe (a), ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und
20 Butenylgruppen; Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylethergruppen sowie Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- und Butenylestergruppen.
- 25 7. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er chemisch gebundene Photoinitiatoren und/oder Photocoinitiatoren enthält.
8. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß er funktionelle Gruppen (e) enthält, die mit Gruppen (e) der eigenen Art und/oder mit komplementären funktionellen Gruppen (f) thermische
30 Vernetzungsreaktionen eingehen können.

9. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß er amorph, teilkristallin oder kristallin ist.
10. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist.
11. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß er bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.
12. Der Feststoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß seine Grundstruktur niedermolekular, oligomer und/oder polymer ist.
13. Der Feststoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.
14. Der Feststoff nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur sich von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten, hypervverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten Polyadditionsharzen, Polykondensationsharzen und/oder (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren ableitet.
15. Der Feststoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate Poly(meth)acrylate und/oder partiell verseifte Polyvinylester und die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide,

insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.

16. Verwendung des Feststoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als
5 thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmasse oder zur Herstellung thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung vernetzbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen.
- 10 17. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen, enthaltend mindestens einen Feststoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.
18. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiterer mit
15 aktinischer Strahlung härthbarer Bestandteil enthalten ist.
19. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 18,
dadurch gekennzeichnet, daß der weitere Bestandteil ausgewählt wird aus
der Gruppe enthaltend, (meth)acrylfunktionelle
20 (Meth)Acrylcopolymerisate, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate.
20. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach Anspruch 19,
25 dadurch gekennzeichnet, daß der ungesättigte Polyester ausgewählt wird aus der Gruppe, enthaltend amorphe, teilkristalline und kristalline feste Polyester mit mindestens einer terminalen Gruppe, die sich von dem Addukt von Dicyclopentadien und Maleinsäureanhydrid in Molverhältnis
1 : 1 ableitet, und/oder mindestens einer
30 Endomethylentetrahydrophthalsäuregruppe.

21. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß hierin mindestens ein weiteres Additiv enthalten ist.
- 5 22. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Pulver, Pulverslurries oder in organischen Lösemitteln gelöst oder dispergiert vorliegen.
- 10 23. Verwendung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 17 bis 22 für die Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate.
- 15 24. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man
- (1) mindestens einen Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine Dichtungsmasse gemäß einem der Ansprüche 17
20 bis 22 in der Form
- (1.1) einer Schmelze,
(1.2) eines Pulvers,
(1.3) einer Pulverslurry oder
25 (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel
- auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,
- 30 (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) trocknet oder

die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

5 (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3) oder (1.4) durch Erhitzen aufschmilzt und

(4) die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht

10 (4.1) im geschmolzenen Zustand,
(4.2) beim Erstarren und/oder
(4.3) nach dem Erstarren

mit aktinischer Strahlung härtet.

15

25. Das Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß man während oder nach dem Verfahrensschritt (4) die Schicht durch Erhitzen thermisch härtet.

20 26. Das Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß man mit nahem Infrarotlicht (NIR) erhitzt.

27. Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten, herstellbar aus Beschichtungsstoffen, Klebstoffen oder Dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 17 bis 22
25 und/oder herstellbar mit Hilfe des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 24 bis 26.

28. Grundierte und ungrundierte Substrate, insbesondere Karosserien von
30 Automobilen und Nutzfahrzeugen, industrielle Bauteile, inklusive Kunststoffteile, Emballagen, Coils und elektrische Bauteile, oder Möbel,

enthaltend mindestens eine Beschichtung, mindestens eine Klebschicht und/oder mindestens eine Dichtung gemäß Anspruch 27.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D175/16 C08G18/67 C08F299/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C08G C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 017 371 A (MORGAN CHARLES R) 12 April 1977 (1977-04-12) column 3, line 64 -column 4, line 63 column 7, line 16,17 column 11, line 40 -column 11, line 60 claim 3	1,3-6
A	WO 95 35332 A (CRAY VALLEY LTD ;HALL STEPHEN ANTHONY (GB)) 28 December 1995 (1995-12-28) page 6, line 20 -page 6, line 25 claims 1,6,10	1-27
A	EP 0 702 067 A (HOECHST AG) 20 March 1996 (1996-03-20) column 4, line 5 -column 5, line 44 claims 1,3,6	1-27
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 2001

Date of mailing of the international search report

15/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 08747 A (DSM NV) 29 May 1992 (1992-05-29) page 10, line 3 -page 10, line 29 example 1 claims 2,3 ---	1-27
A	EP 0 410 242 A (BAYER AG) 30 January 1991 (1991-01-30) cited in the application page 2, line 30 -page 2, line 33 claim 1 ---	1-27
A	EP 0 839 845 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 6 May 1998 (1998-05-06) claim 1 -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4017371 A	12-04-1977	US 3925320 A DE 2322051 A FR 2234322 A GB 1432201 A GB 1432202 A JP 49054491 A US 4006270 A US 4018940 A US 4045516 A	09-12-1975 22-11-1973 17-01-1975 14-04-1976 14-04-1976 27-05-1974 01-02-1977 19-04-1977 30-08-1977
WO 9535332 A	28-12-1995	GB 2290793 A AT 170882 T DE 69504696 D DE 69504696 T DK 783534 T EP 0783534 A ES 2122644 T JP 10501837 T	10-01-1996 15-09-1998 15-10-1998 29-04-1999 07-06-1999 16-07-1997 16-12-1998 17-02-1998
EP 0702067 A	20-03-1996	DE 4432645 A AT 191231 T BR 9504010 A CA 2157658 A DE 59508085 D DK 702067 T ES 2144078 T JP 8176472 A NZ 272989 A PT 702067 T	21-03-1996 15-04-2000 24-09-1996 15-03-1996 04-05-2000 10-07-2000 01-06-2000 09-07-1996 28-05-1996 31-07-2000
WO 9208747 A	29-05-1992	AU 8925591 A	11-06-1992
EP 0410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A CA 2020693 A DE 59002375 D ES 2058696 T JP 2888942 B JP 3059019 A US 5068305 A	31-01-1991 27-01-1991 23-09-1993 01-11-1994 10-05-1999 14-03-1991 26-11-1991
EP 0839845 A	06-05-1998	DE 19645166 A AT 192763 T CA 2219865 A DE 59701637 D ES 2147659 T JP 10139851 A US 5955558 A	07-05-1998 15-05-2000 02-05-1998 15-06-2000 16-09-2000 26-05-1998 21-09-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D175/16 C08G18/67 C08F299/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09D C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 017 371 A (MORGAN CHARLES R) 12. April 1977 (1977-04-12) Spalte 3, Zeile 64 -Spalte 4, Zeile 63 Spalte 7, Zeile 16,17 Spalte 11, Zeile 40 -Spalte 11, Zeile 60 Anspruch 3	1,3-6
A	WO 95 35332 A (CRAY VALLEY LTD ;HALL STEPHEN ANTHONY (GB)) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) Seite 6, Zeile 20 -Seite 6, Zeile 25 Ansprüche 1,6,10	1-27
A	EP 0 702 067 A (HOECHST AG) 20. März 1996 (1996-03-20) Spalte 4, Zeile 5 -Spalte 5, Zeile 44 Ansprüche 1,3,6	1-27
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 08747 A (DSM NV) 29. Mai 1992 (1992-05-29) Seite 10, Zeile 3 -Seite 10, Zeile 29 Beispiel 1 Ansprüche 2,3 ----	1-27
A	EP 0 410 242 A (BAYER AG) 30. Januar 1991 (1991-01-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 30 -Seite 2, Zeile 33 Anspruch 1 ----	1-27
A	EP 0 839 845 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 6. Mai 1998 (1998-05-06) Anspruch 1 -----	1-27

INTERNAT ALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: les Aktenzeichen

PCT/EP 00/09625

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4017371 A	12-04-1977	US 3925320 A	09-12-1975
		DE 2322051 A	22-11-1973
		FR 2234322 A	17-01-1975
		GB 1432201 A	14-04-1976
		GB 1432202 A	14-04-1976
		JP 49054491 A	27-05-1974
		US 4006270 A	01-02-1977
		US 4018940 A	19-04-1977
		US 4045516 A	30-08-1977
WO 9535332 A	28-12-1995	GB 2290793 A	10-01-1996
		AT 170882 T	15-09-1998
		DE 69504696 D	15-10-1998
		DE 69504696 T	29-04-1999
		DK 783534 T	07-06-1999
		EP 0783534 A	16-07-1997
		ES 2122644 T	16-12-1998
		JP 10501837 T	17-02-1998
EP 0702067 A	20-03-1996	DE 4432645 A	21-03-1996
		AT 191231 T	15-04-2000
		BR 9504010 A	24-09-1996
		CA 2157658 A	15-03-1996
		DE 59508085 D	04-05-2000
		DK 702067 T	10-07-2000
		ES 2144078 T	01-06-2000
		JP 8176472 A	09-07-1996
		NZ 272989 A	28-05-1996
		PT 702067 T	31-07-2000
WO 9208747 A	29-05-1992	AU 8925591 A	11-06-1992
EP 0410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A	31-01-1991
		CA 2020693 A	27-01-1991
		DE 59002375 D	23-09-1993
		ES 2058696 T	01-11-1994
		JP 2888942 B	10-05-1999
		JP 3059019 A	14-03-1991
		US 5068305 A	26-11-1991
EP 0839845 A	06-05-1998	DE 19645166 A	07-05-1998
		AT 192763 T	15-05-2000
		CA 2219865 A	02-05-1998
		DE 59701637 D	15-06-2000
		ES 2147659 T	16-09-2000
		JP 10139851 A	26-05-1998
		US 5955558 A	21-09-1999

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT *TS*

REC'D 24 JAN 2002

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

PCT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts BASF/NAE1031/99PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09625	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 02/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C09D175/16		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 26/04/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 21.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Heidenhain, R Tel. Nr. +49 89 2399 8673 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-52 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-28 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	2, 7-28
	Nein: Ansprüche	1, 3-6
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	2, 7-28
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-28
	Nein: Ansprüche	

- 2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt**

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründet Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Neuheit: US-4017371 (D1) beschreibt feste, strahlenhärtbare Polyene auf Basis eines Styrol-Allylalkohol Copolymers dessen seitenständige OH-Gruppen mit einem ungesättigtem Isocyanat umgesetzt wurden (siehe Formelschema in D1, Spalte 2, unten). Im so gebildeten Polyen sind die ungesättigten Doppelbindungen somit über Urethangruppen an das Polymergerüst gebunden. Es können auch Mischungen strukturell unterschiedlicher ungesättigter Isocyanate eingesetzt werden. Daraus ergibt sich, dass die Möglichkeit reaktiver Gruppen unterschiedlicher Struktur pro Durchschnittsmolekül in D1 gegeben ist (siehe D1 Spalte 3, Zeile 64 bis Spalte 4, Zeile 63; auch Spalte 7, Zeilen 16 und 17). In Anwesenheit von Polythiolen werden derartige Polyene im festen Zustand zu verschiedenartigen Beschichtungen vernetzt. Daraus folgt, dass D1 für den Gegenstand der Ansprüche 1 und 3-6 neuheitsschädlich ist (Artikel 33(2) PCT).

Erfinderische Tätigkeit: Bindemittel für strahlenhärtbare Pulverlack-beschichtungen auf Basis von bei Raumtemperatur festen Urethan (Meth)acrylaten sind aus der W095/35332 (D2), EP-A-702 067 (D3) oder selbst der in der Anmeldung zitierten EP-A-410 242 (D4) bekannt. In keiner dieser Druckschriften wird jedoch explizit auf das Vorhandensein strukturell unterschiedlicher reaktiver Gruppen (gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung), noch auf den Einbau von Stabilisatoren in das Polymergerüst (gemäß Anspruch 2 der Anmeldung) der Bindemittel hingewiesen.

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung ist es, Feststoffe für Pulverlack-Beschichtungen bereitzustellen, die beim Aufschmelzen im Vergleich zum Stand der Technik, nicht zu einer vorzeitigen thermischen Vernetzung neigen bei gleichbleibender Reaktivität bei Bestrahlung. Die Lösung dieser Aufgabe wird durch die Beispiele belegt indem gezeigt wird, dass eingebaute Stabilisatoren vom gehinderten Amintyp eine höhere Schmelzestabilität bewirken. Der Einbau von Stabilisatoren in flüssigen Urethan (Meth)acrylaten für die Strahlenhärtung ist aus der WO92/08747 (D5) bekannt. D5 lehrt, dass gebundene Antioxidantien (Stabilisatoren) in der vernetzten Beschichtung eine verbesserte Stabilität hinsichtlich Wetter- und Lichtbeständigkeit bewirken (D5,

Seite 4, Zeilen 10-20). Es sind jedoch keine Hinweise einer verbesserten Stabilität in der Schmelze (also vor der Strahlenvernetzung!) aus D5 zu entnehmen. Folglich ist die gefundene Lösung für einen Hauptanspruch auf der Grundlage des geltenden Anspruchs 2 als nicht naheliegend und damit als erfinderisch zu werten (Artikel 33,3 PCT).

Gewerbliche Anwendbarkeit: keine Beanstandung.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Anspruch 2 Komponente (b) bezieht die Mengenangabe auf Doppelbindungen. In der Komponente (a) sind jedoch lediglich "mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen" angegeben, also eine wesentlich breitere Definition. Daraus resultiert eine Unklarheit die es zu beheben gilt. Aus dem Gesamtkontext ist zu entnehmen, daß C=C-Doppelbindungen die bei weitem bevorzugte reaktive Gruppe ist. Es erscheint somit der Klarheit dienlich, die "aktivierbaren Gruppen" auf C=C zu beschränken. Streng genommen ist jede beliebige chemische Bindung aktivierbar mittels aktinischer Strahlung (siehe Anspruch 3!), es ist nur eine Frage der Wellenlänge und damit der eingestrahlten Energie. Aus dieser Sachlage resultiert, daß die geltenden Ansprüche 1 und 2 unklar sind (Artikel 6 PCT).

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050762 BASF/NAE	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/09625	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2.



Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3.



Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D175/16 C08G18/67 C08F299/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08G C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	✓ US 4 017 371 A (MORGAN CHARLES R) 12. April 1977 (1977-04-12) Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 63 Spalte 7, Zeile 16,17 Spalte 11, Zeile 40 - Spalte 11, Zeile 60 Anspruch 3 ---	1,3-6
A	✓ WO 95 35332 A (CRAY VALLEY LTD ;HALL STEPHEN ANTHONY (GB)) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) Seite 6, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 25 Ansprüche 1,6,10 ---	1-27
A	✓ EP 0 702 067 A (HOECHST AG) 20. März 1996 (1996-03-20) Spalte 4, Zeile 5 - Spalte 5, Zeile 44 Ansprüche 1,3,6 --- -/--	1-27



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/01/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>✓ WO 92 08747 A (DSM NV) 29. Mai 1992 (1992-05-29) Seite 10, Zeile 3 -Seite 10, Zeile 29 Beispiel 1 Ansprüche 2,3</p> <p>----</p>	1-27
A	<p>✓ EP 0 410 242 A (BAYER AG) 30. Januar 1991 (1991-01-30) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 30 -Seite 2, Zeile 33 Anspruch 1</p> <p>----</p>	1-27
A	<p>✓ EP 0 839 845 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 6. Mai 1998 (1998-05-06) Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09625

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4017371 A	12-04-1977	US 3925320 A DE 2322051 A FR 2234322 A GB 1432201 A GB 1432202 A JP 49054491 A US 4006270 A US 4018940 A US 4045516 A	09-12-1975 22-11-1973 17-01-1975 14-04-1976 14-04-1976 27-05-1974 01-02-1977 19-04-1977 30-08-1977
WO 9535332 A	28-12-1995	GB 2290793 A AT 170882 T DE 69504696 D DE 69504696 T DK 783534 T EP 0783534 A ES 2122644 T JP 10501837 T	10-01-1996 15-09-1998 15-10-1998 29-04-1999 07-06-1999 16-07-1997 16-12-1998 17-02-1998
EP 0702067 A	20-03-1996	DE 4432645 A AT 191231 T BR 9504010 A CA 2157658 A DE 59508085 D DK 702067 T ES 2144078 T JP 8176472 A NZ 272989 A PT 702067 T	21-03-1996 15-04-2000 24-09-1996 15-03-1996 04-05-2000 10-07-2000 01-06-2000 09-07-1996 28-05-1996 31-07-2000
WO 9208747 A	29-05-1992	AU 8925591 A	11-06-1992
EP 0410242 A	30-01-1991	DE 3924679 A CA 2020693 A DE 59002375 D ES 2058696 T JP 2888942 B JP 3059019 A US 5068305 A	31-01-1991 27-01-1991 23-09-1993 01-11-1994 10-05-1999 14-03-1991 26-11-1991
EP 0839845 A	06-05-1998	DE 19645166 A AT 192763 T CA 2219865 A DE 59701637 D ES 2147659 T JP 10139851 A US 5955558 A	07-05-1998 15-05-2000 02-05-1998 15-06-2000 16-09-2000 26-05-1998 21-09-1999

